

(54) NOVEL LIQUID CRYSTAL OF POLYSACCHARIDE

(11) 57-147576 (A) (43) 11.9.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-32342 (22) 6.3.1981
 (71) TAITOU K.K. (72) TOSHIO YANAGI
 (51) Int. Cl.³ C09K3/34, C08B37/00//G02F1/13, G09F9/00

PURPOSE: A novel liquid crystal of polysaccharide that is composed of a polysaccharide that has β -1,3-D-glycoside linkage as the major chain and a helix structure, thus showing optical anisotropy and stripe pattern with a regular distance on the observation with a polarization microscope and having a cholesteric color.

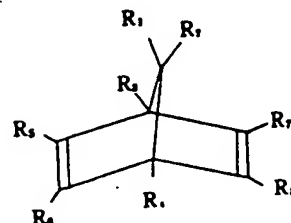
CONSTITUTION: A polysaccharide that has β -1,3-D-glycoside linkages as the major chain and a helix structure, preferably schizophyllan or scleroglucan, is dissolved in such a solvent as the helix structure is kept therein, preferably in water at a lower temperature than its boiling point and the resultant solution is stood, until the solution converts into a cholesteric liquid crystal, to give the objective polysaccharide liquid crystal. This cholesteric liquid crystal state is confirmed by following observations: the solution is optically anisotropic, because light remarkably transmits through the solution, when laser is irradiated; a stripe pattern of a regular interval appears, when the observation is continued with a polarization microscope and interference rings caused by Bragg's reflection are observed.

(54) CONVERSION OF LIGHT ENERGY INTO HEAT ENERGY

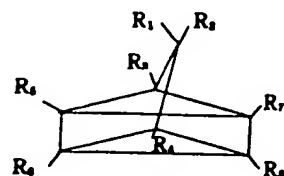
(11) 57-147577 (A) (43) 11.9.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-34429 (22) 9.3.1981
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.(1) (72) ZENICHI YOSHIDA(1)
 (51) Int. Cl.³ C09K5/00, C07C69/753, C07C121/48, F24J3/02

PURPOSE: A specific norbornadiene is irradiated with light and converted into quadricyclane and the product is brought into contact with a silver catalyst to convert quadricyclane into norbornadiene to emit heat energy, thus effecting energy conversion.

CONSTITUTION: A norbornadiene of formula I [$R_1 \sim R_6$ are H, lower alkyl, aryl; R_7, R_8 are -CH, -COOR, (R_9 is lower alkyl); where R_5, R_6 are H at a time] is irradiated with light and converted into the optical valence isomer, corresponding quadricyclane or formula II. After the quadricyclane is stored according to necessity, it is brought into contact with a silver catalyst and converted into the norbornadiene of formula I. At the same time, heat energy is emitted, whereby chemical conversion between light energy and heat energy is effected.



I



II

(54) HEAT-STORING MATERIAL

(11) 57-147578 (A) (43) 11.9.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-32288 (22) 6.3.1981
 (71) PENTEL K.K. (72) HIROSHI TAKAHASHI(1)
 (51) Int. Cl.³ C09K5/06

PURPOSE: A heat-storing material that is prepared by mixing sodium thiosulfate pentahydrate with a specific amount, based on the heat-storing material, of sodium tartarate dihydrate, thus preventing supercooling, taking out an expected amount of latent heat efficiently and causing no deterioration of performance, even after repetition of heat cycles.

CONSTITUTION: 1~40wt%, based on the heat-storing composition, of sodium tartarate dihydrate is admixed to sodium thiosulfate pentahydrate and they are fused by heating to give the objective heat-storing material.

EFFECT: Even after repeated heat cycles of emitting melting heat near 40~45°C, deterioration such as phase separation is not observed. Water is unnecessary to be added and causes no reduction in the amount of stored heat.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-147577

(43)Date of publication of application : 11.09.1982

(51)Int.Cl.

C09K 5/00
C07C 69/753
C07C121/48
F24J 3/02

(21)Application number : 56-034429

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
YOSHIDA ZENICHI

(22)Date of filing : 09.03.1981

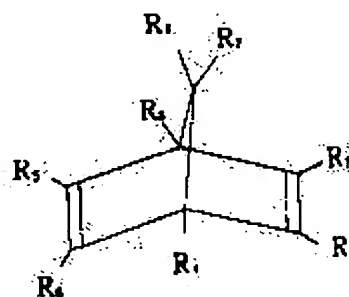
(72)Inventor : YOSHIDA ZENICHI
MIKI SADA0

(54) CONVERSION OF LIGHT ENERGY INTO HEAT ENERGY

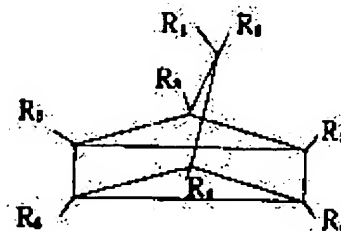
(57)Abstract:

PURPOSE: A specific norbornadiene is irradiated with light and converted into quadricyclane and the product is brought into contact with a silver catalyst to convert quadricyclane into norbornadiene to emit heat energy, thus effecting energy conversion.

CONSTITUTION: A norbornadiene of formula I [R₁ to R₆ are H, lower alkyl, aryl; R₇, R₈ are -CH₃, -COOR₉ (R₉ is lower alkyl); where R₅, R₆ are H at a time] is irradiated with light and converted into the optical valence isomer, corresponding quadricyclane or formula II. After the quadricyclane is stored according to necessity, it is brought into contact with a silver catalyst and converted into the norbornadiene of formula I. At the same time, heat energy is emitted, whereby chemical conversion between light energy and heat energy is effected.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(4)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-147577

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月11日

C 09 K 5/00

2104-4H

C 07 C 69/753

7055-4H

121/48

7731-4H

F 24 J 3/02

7219-3L

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 光エネルギーの熱エネルギーへの変換方法

京都市左京区聖護院山王町43番

地2号バレストート日生306

⑯ 特 願 昭56-34429

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)3月9日

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 発 明 者 吉田善一

⑰ 出 願 人 吉田善一

京都市伏見区銀座町4-281

京都市伏見区銀座町4-281

⑲ 発 明 者 三木定雄

⑱ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

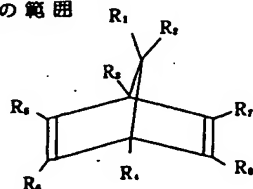
明 細 書

1. 発明の名称

光エネルギーの熱エネルギーへの変換方法

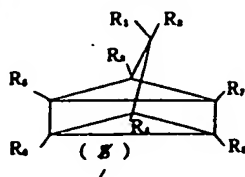
2. 特許請求の範囲

一般式



[式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 および R_6 は水素原子、低級アルキル基またはアリール基を表わし、 R_7 および R_8 は基 $-CN$ または基 $-COOR_8$ (ここで R_8 は低級アルキル基を表わす。) を表わす。但し、 R_3, R_4 が同時に水素原子であることはない。]

で示されるノルボルナジエン類に光を照射して光原子価異性体である一般式



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ および R_8 は前記と同じ意味を有する)

で示されるクワドリシクラン類に変換せしめ、必要に応じて該クワドリシクラン類を貯蔵したのち、該クワドリシクラン類を銀系触媒と接触させて、クワドリシクラン類を前記一般式で示されるノルボルナジエン類に変換させると同時に熱エネルギーを放出させることを特徴とする光エネルギーの熱エネルギーへの化学的変換方法

8. 発明の詳細な説明

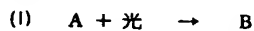
本発明は光エネルギーを化学反応でとらえ、化学エネルギーとして必要に応じてこれを貯蔵し、次いでこれを熱エネルギーとして取り出すための化学反応による光エネルギーの熱エネルギーへの変換方法である。

現在、世界のエネルギー消費量の大半は石油、石炭等の化石燃料やその他の地球上の埋蔵資源に頼っているが、これらの有限性を考えると無限で巨大なクリーンエネルギー源である太陽

(8)

エネルギーに代表される光エネルギーを他のエネルギーたとえば熱エネルギー等に代えて利用することは、人類の生存にとり極めて重要な課題であると言える。

従来、このような光エネルギーを熱エネルギーに変換するための化学的方法としては、物質Aに光を照射して（光を吸収させて）その光原子価異性体である高重合物質（高化学エネルギー物質）Bに変換せしめ、この物質Bを適当な条件下で元の物質Aに変換させると同時に物質Bの有するエネルギーを熱として放出させる方法が知られている。



しかし、このようなことは理論的あるいは実験室的に可能であっても、実用化し得るためには、

- 1) 物質Aが光をよく吸収し、太陽光特にその大部分を占める可視光線を吸収すること。
- 2) 光反応が可逆的でなく、また副反応を伴わずに物質Bに変わること。

Φ : 量子収率、 ΔH : 貯蔵エネルギー (kcal/mol)

$h\nu$: 光エネルギー

ところで、従来このような化学反応によるエネルギーの変換方法としてはノルボルナジエン/クワドリシクラン系が代表的なものとして知られている。

この方法は、ノルボルナジエンに光を照射して光原子価異性体であるクワドリシクランに変換せしめ、これを金属系触媒と接触させて、出発物質であるノルボルナジエンに異性化させると同時に熱を放出させるものである。

しかし、この方法においては、ESは約20 kcal/molと比較的高いものの、ノルボルナジエンの光吸収端が太陽光の短波長部（260 nm）より更に紫外部にあるので、クワドリシクランへの直接的な光化学反応が自然光として最も実用的価値のある太陽光では起らないという欠点がある。この欠点を改良するために、種々の増感剤を用いて波長吸収端を太陽光の範囲である長波長側へ延ばすことが検討され、この点で一

3) 反応の量子収率が大きいこと。

4) 物質Bのエネルギー貯蔵量（ES）が大きいこと。

5) 物質Bが副反応を伴うことなく物質Aに戻ること。

6) 物質Aが酸素、水等に対して安定で、合成容易であり、かつ安価であること。

等の種々の条件が必要であり、特にエネルギー面からみれば、エネルギー変換効率の高いことが重要である。

ここで、量子収率とはA 1分子に光子1個が当たったときのBの生成割合であって、量子収率1（理論最大値）とはこの場合に100% B分子が生成することを意味する。エネルギー貯蔵量ESはA、B両分子生成熱の差である。

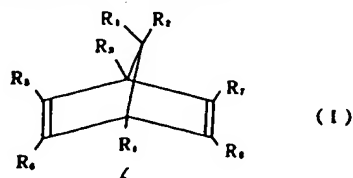
また、エネルギー変換効率Qは量子収率やエネルギー貯蔵量などとの関係があって次式で示され、Qが高い程効率的であり、実用的な意味をもつ。

$$Q = \frac{\Phi \times \Delta H}{h\nu}$$

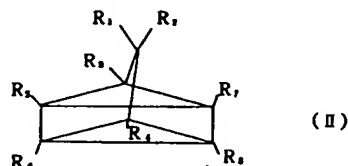
部成功している例もあるが、この場合には量子収率が0.3～0.7程度であったり、ノルボルナジエンの二量化その他の副反応が起こる等の問題があり、実用上使用し得るまでには至らなかった。

このようなことから、本発明者らは上記問題を解決し、先に述べた実用上の諸条件を満足させ、エネルギー変換効率の高い、光エネルギーの熱エネルギーへの実用的にすぐれた化学的変換方法を発明すべく検討を行った結果、ノルボルナジエンに電子吸引基としてシアノ基またはカルボアルコキシ基を、電子供与基としてアルキル基またはアリール基をもたせることにより前記諸問題の解決された非常にすぐれた効果が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、一般式(I)



(式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 および R_6 は水素原子、低級アルキル基またはアリール基を表わし、 R_7 および R_8 は基-CNまたは基-COOR₉ (ここで R_9 は低級アルキル基を表わす。)を表わす。但し、 R_3, R_4 が同時に水素原子であることはない。)で示されるノルボルナジエン類に光を照射して光原子価異性体である一般式(II)



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ および R_8 は前記と同じ意味を有する)

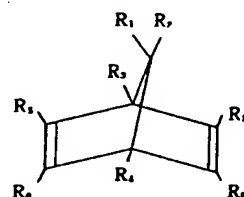
で示されるクワドリシクラン類に変換せしめ、必要に応じて該クワドリシクラン類を貯蔵したのち、該クワドリシクラン類を金属系触媒と接触させて、クワドリシクラン類を前記一般式(I)で示されるノルボルナジエン類に変換させると同時に熱エネルギーを放出させることを特徴と

する光エネルギーの熱エネルギーへの化学的変換方法である。

以下、本発明について説明する。

本発明に用いられる一般式(I)で示されるノルボルナジエン類は、シクロペンテノン類あるいはシクロペンタジエン類を原料とし、ディールス-マンダー反応を行うことにより容易に合成することができるが、その代表的化合物は以下に例示される。

表-1



No.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
(1)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	COOCH ₃
(2)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	CN
(3)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	COOCH ₃
(4)	CH ₃	CH ₃	H	H			COOCH ₃	COOCH ₃
(5)	CH ₃	CH ₃	H	H			CN	CN
(6)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H		COOCH ₃	COOCH ₃
(7)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃		COOCH ₃	COOCH ₃

このような一般式(I)化合物の光吸収における吸収端は第1図の吸収スペクトルに示されるようにいずれも太陽光の可視光線部分にあり、このことは増感剤等を使用することなく、光源として自然光である太陽光がそのまま利用できる点で極めて重要である。

一般式(II)のノルボルナジエン類に光を照射してその光原子価異性体である一般式(III)のクワドリシクラン類を得る方法は、単にノルボルナジエン類に光を当てただけでよく、従来公知の任意の方法が適用され、特に制限されないが、一

般的にはその後の操作性等の点から有機溶媒溶液として用いられる。このときの溶媒としてはノルボルナジエン類およびクワドリシクラン類に対して不活性で、溶解性のあるものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、アセトニトリル等が用いられるが、その沸点が比較的高く、かつ比熱の小さいものがより好ましく、実用的にはキシレンが好適である。

かくして、ノルボルナジエン類は光を吸収して容易にクワドリシクラン類に変換するが、この反応において副反応は全く認められず、しかもその量子収率は酸素(空気)の影響等を全く受けることなく極めて高く、殆んど理論最大値1に近いという従来とうてい考えられなかった実に驚くべきものである。

このようにして得られたクワドリシクラン類は、銀系触媒と接触させることにより、容易に元のノルボルナジエン類へ異性化すると共に熱を放出し、反応系が高温になるので、たとえば

この反応系に熱交換器等を設けることにより、放出された熱を容易に外部に取り出すことができる。

ここで銀系触媒としては $AgBF_4$ 等の $Ag(I)$ 塩が主として使用され、殆んど定量的に対応するノルボルナジエン類に変換する。

触媒とクアドリシクラン類との接触方法も従来より公知の方法が適用され、接触さえ十分であれば特に制限されないが、一般的には触媒充填層中にクアドリシクラン溶液を通すことにより実施される。このときの温度も特に制限されず、任意の温度で実施される。

尚、ノルボルナジエン類の光吸収により生成したクアドリシクラン類は、特に前記一般式(Ⅲ)における置換基 R_1 および R_2 または R_3 が低級アルキル基である場合にその安定性が極めてすぐれた例えば 88.5℃における半減期が約2ヶ月～40年と非常に長いところから、クアドリシクラン類のままで長期間貯蔵することができ、これは必要期間貯蔵したのち、任意の時に触媒と

接触させれば熱エネルギーとして取り出せることになって、エネルギーの貯蔵、移動が可能となり、実用的意義は極めて大きい。もちろん貯蔵する必要のないときは直ちに前記の触媒処理を施すことにより熱エネルギーを取り出すことができる。

このような触媒処理によってクアドリシクラン類から再び原料であるノルボルナジエン類が再生され、結局、本発明の化学的変換方法に従えば、自然光である光エネルギーを利用し、原料化学物質を繰り返し再生利用することによって極めて容易に、安価に熱エネルギーを取り出すことができる。

製造例 1

乾燥したフラスコに 0.18 モルのメチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液 (3 M 濃度) を調整し、これに 100 ml のエーテルに溶かした 2,8-ジメチル-シクロペンタ-2-エン-1-オン 0.1 モルを室温で滴下したのち 80 分還流する。エーテル層を H_2C_4 飽和水溶液で洗浄したのちエーテル層を

分取し、これに 0.1 モルのアセチレンジカルボン酸ジメチルを加えたのち 0.1 g のパラトルエンスルホン酸を加え、20 g の $MgSO_4$ 共存下、1 晩放置する。エーテルを留去したのち蒸留して 1,2,6-トリメチル-4,5-ジカルボメトキシノルボルナジエン (化合物 No. 1, b.p. 85℃ / 5 mmHg) を収率 47% で得た。

製造例 2

原料として 4,4,8-トリメチル-シクロペンタ-2-エン-1-オンを用い、グリニヤール試薬としてフェニルマグネシウムブロミドを用いる以外は製造例 1 と同様にして (但し後処理は再結晶による)、6,7,7-トリメチル-2-フェニル-4,5-ジカルボメトキシノルボルナジエン (化合物 No. 6, m.p. 108.5℃) を収率 51% で得た。

製造例 8


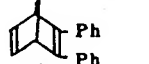

0.1 モルの 2,8-ジフェニル-5,5-ジメチル-1,8-シクロペンタジエンを 200 ml の四塩化炭素に溶かし、これにジシアナアセチレン

0.1 モルを加え、1 晩放置後濃縮し、再結晶することにより、7,7-ジメチル-1,2-ジフェニル-4,5-ジシアノノルボルナジエン (化合物 No. 5) を収率 65% で得た。

実施例 1

表 2 に示す各化合物について空気共存および非共存下の各々について光照射を行い、それそれに対応するクアドリシクラン類を得、電子スペクトルにより追跡して量子収率を求めたところ表 2 に示す結果を得た。

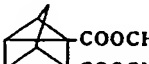
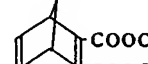
表 - 2

	原料化合物	溶 媒	量子収率	
			空気共存	窒素共存
本 発 明 例	化 合 物 No 1	キシレン	0.87	0.85
	" 2	"	0.96	1.01
	" 3	"	0.99	—
	" 4	ベンゼン	1.06	0.97
	" 5	アセトニトリル	0.95	0.97
	" 6	シクロヘキサン	1.02	—
	" 7	クロロホルム	0.88	—
比 較 例	 <chem>COOCH3</chem> <chem>COOCH3</chem>	トルエン	0.45	
	 <chem>Ph</chem> <chem>Ph</chem>	"	0.55	
	 <chem>COOCH3</chem> <chem>Ph</chem>	"	0.51	

また、上記で得られたそれぞれのクアドリシ克蘭類も、 $\text{A} \text{BF}_4$ 触媒層を通し、クアドリシ克蘭類の対応するノルボルナジエン類への異性化を行ってその反応熱を L K B - パッチ式マイ

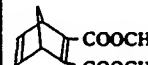
クロカロリメーターを用いて実測することにより貯蔵エネルギーを測定したところ、表-3 に示す結果を得た。

表 - 3

	異 性 化 反 応		$-\Delta H \text{ kcal/mol}$
本 発 明 例	化合物 No 1 に対応するクアドリシ克蘭類	化合物 No 1	16
	" 2	" 2	17
	" 8	" 8	11
	" 4	" 4	17
	" 7	" 7	15
比較例	 <chem>COOCH3</chem> <chem>COOCH3</chem>	 <chem>COOCH3</chem> <chem>COOCH3</chem>	19

上記各測定値および分子吸光度 $\epsilon = 70$ の波長の光エネルギーからエネルギー変換効率 Q を求めた結果を表-4 に示す。

表 - 4

	ノルボルナジエン類	量子収率	$-\Delta H \text{ kcal/mol}$	波長(nm)	Q
本 発 明 例	化 合 物 No 1	0.87	16	850	17.0
	" 2	0.96	17	890	22.2
	" 8	0.99	11	858	18.4
	" 4	1.06	17	410	24.4
	" 7	0.88	15	885	17.8
比較例	 <chem>COOCH3</chem> <chem>COOCH3</chem>	0.45	19	820	9.6

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るノルボルナジエン類の可視領域での吸収スペクトルと吸収端を示すものである。

図において、番号2～7はそれぞれ本発明における化合物No. 2～7に対応する。

